[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08G 69/00
C08L 77/00
C08L 25/00

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99806664.8

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1231520C

[22] 申请日 1999.5.14 [21] 申请号 99806664.8
[30] 优先权
[32] 1998.5.27 [33] DE [31] 19823609.3
[86] 国际申请 PCT/EP1999/003303 1999.5.14
[87] 国际公布 WO1999/061527 德 1999.12.2
[85] 进入国家阶段日期 2000.11.27
[71] 专利权人 德格萨公开股份有限公司
地址 德国杜塞尔多夫
[72] 发明人 迪特尔·莱曼
审查员 侯秋霞

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 林 潮 王维玉

权利要求书 3 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 由聚酰胺和全氟烃基物制成的化合物和该化合物与其它聚合物的混合物及其生产方法和应用

[57] 摘要

本发明涉及如被用作致密材料的化合物，该化合物由聚酰胺和全氟烃基物质构成，并涉及该化合物与其它聚合物的混合物。本发明还涉及所述化合物的制备方法，其中将脂肪族的和/或部分芳香族的均聚酰胺和/或共聚酰胺和/或聚酯酰胺和/或聚醚酰胺和/或聚酯醚酰胺和/或聚酰亚胺酰胺和/或聚酰胺和/或这些聚酰胺化合物与其它聚合物以及改性的全氟烃基物的混合物经一步或多步化合，并在化合过程中或化合后发生反应转化。本发明的目的是改善全氟烃基物质在聚酰胺熔体内的均质效果。

ISSN1008-4274

1. 含有聚酰胺和全氟烃基化合物的组合物，所述全氟烃基化合物含有官能团选自羧酸基团、酰卤化物基团或烯烃基团，所述组合物是在熔融状态下反应转化而制备，具体制备过程为：

a) 将全氟烃基化合物与反应物在高于 50kGy 的辐射剂量下反应，以及

b) 在至少高于聚酰胺熔点的温度下，将得到的改性全氟烃基化合物与聚酰胺在熔融状态下混合。

2. 按照权利要求 1 所述的组合物，其特征是在组合物中含有 0.01-90 重量%的改性的全氟烃基物质。

3. 按照权利要求 2 所述的组合物，其特征是在组合物中含有 1-70 重量%的改性的全氟烃基物质。

4. 含有聚酰胺和全氟烃基化合物的组合物的制备方法，其特征在于：

a) 将全氟烃基化合物与反应物在高于 50kGy 的辐射剂量下反应，以及

b) 在至少高于聚酰胺熔点的温度下，将得到的改性全氟烃基化合物与聚酰胺在熔融状态下混合。

5. 按照权利要求 4 所述的方法，其特征是将脂肪族的和/或部分芳香族的均聚酰胺和/或共聚酰胺和/或聚酯酰胺和/或聚醚酰胺和/或聚酯醚酰胺和/或聚酰亚胺酰胺和/或聚酰胺胺和/或这些聚酰胺化合物与其它聚合物以及改性的全氟烃基物质的混合物经一步或多步化合，并在化合过程中或化合后发生反应转化。

6. 按照权利要求 5 所述的方法，其特征是将聚酰胺化合物与聚

烯烃和/或聚乙烯化合物和/或缩聚物，聚酯和聚碳酸酯和/或加成聚合物，聚氨酯混合，用作原料加入或在化合过程中加入或在熔融状态化合完成后加入或在随后的处理步骤中与化合物一道进行转化。

7. 按照权利要求 5 所述的方法，其特征是作为聚酰胺化合物的聚酰胺 6 和/或聚酰胺 6.6 和/或聚酰胺 12 以纯品形式或作为填充和/或加强材料加入。

8. 按照权利要求 5 所述的方法，其特征是化合是在单螺杆和/或双螺杆挤压机和/或捏合机和/或喷射浇铸机械的增塑装置中进行的。

9. 按照权利要求 4 所述的方法，其特征是以熔融状态进行反应转换，转换是在温度高于 200°C 时进行的。

10. 按照权利要求 5 所述的方法，其特征是反应物的混合可在反应转换前和/或中和/或后进行。

11. 按照权利要求 5 所述的方法，其特征是在化合时和/或后可进行进一步的反应转换。

12. 按照权利要求 5 所述的方法，其特征是将辐射化学分解的和改性的全氟化烃用作全氟烃基物质。

13. 按照权利要求 12 所述的方法，其特征是用作全氟烃基物质的辐射化学分解的和改性的 PTFE 为细粉末形式。

14. 按照权利要求 4 所述的方法，其特征是经过大于 100kGy 辐射剂量辐射分解和改性的 PTFE 被用作 PTFE。

15. 按照权利要求 4 所述的方法，其特征是将 PTFE 在反应剂存

在下进行辐射化学分解和改性。

16. 按照权利要求 15 所述的方法，其特征是将 PTFE 在氧存在下进行辐射化学分解和改性。

17. 按照权利要求 5 所述的方法，其特征是得自聚酰胺和全氟烃基物质的化合物与其它聚烯烃类和/或聚乙烯类和/或缩聚物和/或加成聚合物的混合物，直接在化合反应中或在随后的加工步骤中以捏合方式转化和/或与反应物质进行混合。

18. 按照权利要求 1 所述的组合物作为致密剂和/或表面改性组分和/或捏合成份和/或复合材料和/或添加剂的应用。

19. 按照权利要求 1 所述的组合物的应用，其还可作为纯品材料或在滑动轴承或滑动层或滑动膜或滑动漆或疏油和/或疏水材料或由其制造的零件或致密材料或在成形件或纺织纤维或羊毛或其他纺织物表面或在多层材料或在分离膜材料中作为添加剂或组成部分，还可作为漆添加剂或作为漆材料。

20. 按照权利要求 19 的应用，其中多层材料为薄膜。

21. 按照权利要求 1 所述的组合物的应用，其还可用于制备一种热塑性塑料熔融液和/或一种反应性物质和/或一种溶液和/或由一种溶液制成的材料。

由聚酰胺和全氟烃基物制成的化合物和该化合物与其它聚合物的混合物及其生产方法和应用

本发明涉及化学、机械制造和材料技术等领域，涉及由聚酰胺和全氟烃基物构成的化合物以及该化合物与其它聚合物的混合物，举例来说它们可在滑动轴承材料、滑动层、滑动膜、滑动漆、疏油和/或疏水材料中或在由其制成的零件或致密材料、成形件、纺织纤维、羊毛和/或其他纺织物表面和在膜材料中用作致密材料、表面改性组分、组成成分、辅助剂或添加剂，也可作为漆添加剂或漆材料，以及它们的生产方法和应用。

“在寻找用于核反应堆的合适聚合物过程中发现 PTFE-与其高的化学和热稳定性相反-对射线特别敏感。其不但在惰性条件下，也在有氧存在时仅以少量辐射剂量即分解，在 0.2 到 0.3kGy 时已开始龟裂，当<100kGy 时成为碎片...

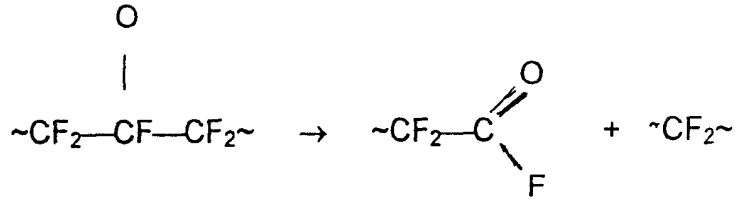
至约 360°C 起纯放射化学分解明显地被热分解所替代...

由于放射化学分解的随机过程使反应产物带有一宽的链长光谱...

在有氧存在时对 PTFE 进行照射，首先形成的全氟烃基会形成过氧基和烷氧基...

通过烷氧基形成的中间阶段，位于末端的全氟烷基以形成羰基二氟化物和碳链缩短的形式逐步分解...

与此相反位于侧端的烷氧基会形成全氟烷酰氯和位于末端的全氟烷基...



(9.22)

…在很少量时也会形成全氟化二酸，因为在一个全氟碳链上能形成两个位于侧端的反应中心…

未熔结和未被压缩的 PTFE-乳浊液-和-悬浮聚合物具有纤维状-似毡状的特性。通过将 PTFE 加入到其他介质如水相或有机相、聚合物、颜料、漆、松香或滑动剂中不会使 PTFE 的性能如抗粘附性和滑动性发生转移，因为 PTFE 无法使自身均质，而是倾向于结团，聚结，泡胀或沉淀。

通过应用辐射剂量约为 100kGy 的富能量辐射，由于聚合物链部分地分解，将从纤维状-似毡状的聚合物中获得松散的细粉末。在该粉末中还含有松散的团块，其可容易地被破碎为颗粒直径小于 5μm 的基本微粒。当有反应剂存在时进行照射，在聚合物中将形成官能基团。若在空气中进行照射，则将按反应式(9.22)(将根据空气湿度即可发生-COF 基团的水解)获得羟基。如果在照射前混入$(NH_4)_2SO_3$ 则会得到含硫的基团。由于该官能基团强烈地降低了 PTFE 的疏水和疏有机物的性能，使得所获得的细粉末可以在其它介质中很好地均质。该 PTFE 的正面特性，如极佳的滑动性、分离和干燥滑动性能以及其高的化学和热稳定性被保留。与全氟化物链相连的羧基和磺酸基同时还具有高的化学惰性…

由于 PTFE 和其分解产物(例外为很低分子量的产物)的不溶解性使得常规的摩尔分子量测定方法无法被应用。摩尔分子量的测定必须

通过间接途径来完成“[A. Heger 等, Technologie der Strahlenchemie an Polymeren, Akademie-Verlag Berlin 1990]。

不利的是产生了与其它材料的不相容性。通过已知方法(1)在液氨中用酰胺钠和(2)在非极性惰性溶液中用烷基碱金属和芳烃碱金属化合物对 PTFE 进行活化，可对其加以改性。通过这一改性可使反应或仅通过吸附力改性的边界表面交换作用得以进行。

PTFE 分解产物的应用主要是各种表面处理领域-也作为人造材料的添加剂以使其得到滑动和抗粘附性能。细粉末物质在基质中作为填料组分程度不同地分散[Ferse et al., Plaste u. Kautschuk, 29(1982), 458; Ferse et al. DD-Ps 146 716(1979)]。在基质组分溶解时 PTFE 细粉末可被除去或被回收。

虽然与商业上的无氟碳添加剂相比，PTFE-细粉末的应用使性能改善了，但其不相容性、不溶解性、松散的耦合以及不均匀的分散对许多应用领域来说是缺点。

本发明的目的是改善全氟烃基物质在聚酰胺熔体内的均质效果。

该目的通过在本发明的权利要求书中的叙述加以解决。对本发明的修改包括在本发明的保护范围内。

本发明包括以熔融改性反应得到的聚酰胺和全氟烃基物制成的多种化合物以及这些化合物与其它聚合物的多种混合物。在反应中全氟烃基组分不仅当作填充物均匀地被分散，同时大部分与聚酰胺发生了化学结合。通过该聚酰胺基质组分的溶解使全氟烃基组分无法或无法完全地作为细粉末被重新得到。

通过在聚酰胺化合物的熔融改性反应中，改性的全氟烃基物质的

加入/加工，可直接生产均质的多种化合物，在这些化合物中与已知的将全氟烃基组分作为不溶解的、不相容的第二种组分已完全不同。全氟烃基组分绝大部分是以与聚酰胺化学结合状态均质分布的，这就为应用领域提供了一个极大的优点。全氟烃基组分可因此不再象至今为止的在滑动轴承材料上，由于如摩擦的机械力使它象颗粒样从基质材料中被磨出或拉出。

为了生产这些均质化合物，加入带羧酸和/或酰卤化物和/或烯烃基团作为官能基团的改性的全氟烃基物质。

优选使用已经放射化学分解处理和改性的全氟烃基物质，如PTFE-细粉末，它是经过辐射剂量大于 50kGy 辐射处理的，优选大于100kGy 辐射剂量辐射的。由于反应剂的存在，优选在氧的影响下，经放射化学分解后可得到改性的全氟烃基物质，这些物质优选含有改性的全氟烃基羧酸基团和全氟烃基酰卤化物基团。

在这类化合物的生产方法中使用了商业上的熔融混合装置(单螺杆和双螺杆挤压机，行星轧辊挤压机，捏合机，喷射浇铸机的增塑装置等)。PTFE-细粉末既可与聚酰胺一起进行熔融，也可直接加入熔融体内。大约有 0.01 至 90 重量%的经辐射改性的全氟烃基物质，优选作为 PTFE-细粉末(以聚酰胺成分为基础)被加入。优选的重量分额是在聚酰胺成份中加入 1-70 重量%的 PTFE-细粉末。按本发明虽然从技术角度来看，这些在全氟化碳链上结合的基团应具有很高的惰性，但惊奇地发现产品在熔融改性反应中直接生成了。

在熔融体内发生的反应转化是在温度至少高于聚酰胺化合物的熔点，尤其是高于 200°C 时进行的。

为生产本发明涉及的多种化合物需加入聚酰胺物质，如脂肪族的和/或部分芳香族的均聚酰胺和/或共聚酰胺和/或聚酯酰胺和/或聚醚酰

胺和/或聚酯醚酰胺和/或聚酰亚胺酰胺和/或聚酰胺胺和/或这些聚酰胺化合物与其它的聚合物的混合物，和改性的全氟烃基物质。

优选聚酰胺 6 和/或聚酰胺 6.6 和/或聚酰胺 12 作为聚酰胺化合物，并以纯品形式或作为填充剂和/或加强材料加入。

在混合时可将聚酰胺化合物与其它聚合物，如聚烯烃和/或聚乙烯化合物和/或缩聚物，如聚酯和聚碳酸酯和/或加成聚合物，如聚亚胺酯混合。这样的混合物既可作为原料也可在化合时加入，或在熔融状态化合完成后加入，或在随后的处理步骤中进行转化。

一个后续步骤比如可为，将得自聚酰胺化合物和全氟烃基物质组成的化合物，与其它聚烯烃类和/或聚乙烯类和/或缩聚物和/或加成聚合物进行捏合和/或它们与反应物质在一个随后的加工步骤中进行混合。

化合物和后续产品的生产可在一步或多步工艺中完成，在此工艺或随后的反应转化中可得到该化合物或后续产品。

在聚酰胺化合物和全氟烃基物质反应转换之前和/或转换之中和/或之后(即在后续加工步骤中)，可进行反应物质的混合，这些反应物质对化合物的生成无负面影响。转换得到的产品可通过进一步的，即通过在化合过程中或化合之后补充的反应转换，如对最终产品用富能量射线处理来进行进一步的加工。

如此制得的化合物可用作致密材料和/或表面改性组分和/或捏合成分和/或复合材料和/或添加剂。

其可作为纯材料或在滑动轴承和/或滑动层和/或滑动膜和/或滑动漆和/或疏油和/或疏水材料或由其制造的零件或致密材料和/或在成形

件和/或纺织纤维和/或羊毛和/或其他纺织物表面和/或在多层材料(薄膜)和/或在膜分离材料中作为添加物/组成部分，和/或作为漆添加剂和/或作为漆材料。

本发明的产品可依据其特性进一步加工成热塑性塑料熔融液和/或作为反应物质或作为溶液或得自溶液的材料。

捏合机，单螺杆和双螺杆挤压机以及喷射浇注机的增塑装置，即所有商业上的用于人造材料加工/化合的熔融混合系统均可作为本发明制造方法的设备。

本领域专业人员对本结果十分惊奇，并非常满意。采用所述熔融改性反应可得到一种至今为止还完全未知的产品。在本专业领域采用全氟化材料进行如此的熔融体改性反应还从未被报道过。

下面通过一些应用实施例对本发明加以说明。

实施例 1

在一个实验室捏合机(Brabender 公司)中，于 250°C 将 40 克 PA6 进行增塑，在该熔融体中加入经 1000kGy 辐射改性的 PTFE-细粉末。化合物在 5 分钟后获得。

将所得化合物溶于甲酸中，并喷于一聚酰胺-6-的表面。通过这一表面改性处理就将获得一薄的极大降低滑动摩擦系数(滑动摩擦系数降低了 40%)的疏水和疏油层。对滴于其上的水滴进行的边缘角测量显示边缘角从 65°(纯 PA-6)上升至 95°(化合物)。

实施例 2

在一个实验室捏合机中(Brabender 公司)，于 250°C 将 40 克 PA6 和 15 克经 500kGy 辐射改良的 PTFE-细粉末同时进行增塑。化合物可

在 5 分钟后获得。

将该化合物经少量喷射浇铸制成用于滑动摩擦系数研究的试验体。滑动摩擦系数的实验结果指出其降低了 35%。对滴于其上的水滴进行的边缘角测量显示边缘角从 68°(纯 PA-6)上升至 90°(化合物)。

实施例 3

在一双螺杆挤压机(ZSK 30 Werner & Pfleiderer 公司)中，在 280°C 将 5kg/h 的 PA-66 和 1kg/h 经 4000kGy 辐射改性的 PTFE-细粉末进行挤压。产品被制成颗粒并干燥。

该化合物经喷射浇铸制成用于滑动摩擦系数研究的试验体。滑动摩擦系数的实验指出其降低了 45%。

实施例 4

在一双螺杆挤压机(ZSK 30，Werner & Pfleiderer 公司)中，在 265°C 将 5kg/h 的 PA-6 和 5kg/h 经 2000kGy 辐射改性的 PTFE-细粉末进行挤压。产品被制成颗粒并干燥。

该化合物经喷射浇铸制成用于滑动摩擦系数研究的试验体。滑动摩擦系数的实验指出其降低了 65%。对滴于其上的水滴进行的边缘角测量显示边缘角从 65°(纯 PA-6)上升至 105°(化合物)。

实施例 5

在一捏合机(Buss AG 公司)中，在 250°C 将 5kg/h 的 PA-6 和 7kg/h 经 2000kGy 辐射改性的 PTFE-细粉末进行熔融混合。产品被制成颗粒并干燥。

所获得的产品经第二步与加有顺丁烯二酸酐的聚乙烯，以 10 重量%的产品(化合物)和 90 重量%的聚乙烯的比例进行捏合。再喷洒到

滑动轴承和经放射化学耦合后可得到热变形稳定的滑动轴承，该轴承显示其滑动摩擦系数降低了 40%。

实施例 6

在一喷射浇铸机中(Engel 公司)中，于 260°C 将 5kg/h 的 PA-6 和 1kg/h 的经 4000kGy 辐射改性的 PTFE-细粉末一起增塑并制成滑动轴承。该滑动轴承显示滑动摩擦系数降低了 45%。

实施例 7

在一双螺杆挤压机(ZSK 30，Werner & Pfleiderer 公司)中，在 260°C 将 5kg/h 的 PA-6 和 0.5kg/h 的 PTFE-细粉末一道进行挤压。将该熔融体在线制成平薄膜和滑动膜。

滑动摩擦系数的试验指出其降低了 45%。对置于其上的水滴进行的边缘角测量显示边缘角从 68°(纯 PA-6)上升至 95°(化合物的平薄膜)。

实施例 8

在一个实验室捏合机中(Brabender 公司)中，于 250°C 将 30 克 PA6 增塑，并在该熔融体中加入 30 克经 1000kGy 辐射改性的 PTFE-细粉末。化合物在 5 分钟后获得。

将该化合物与 PA-6 以 1：1 的比例在甲酸中溶解，并加入到 15 重量%浓度的聚合物中。通过相转化方法将该溶液进一步加工成全蒸发分离膜。对置于其上的水滴进行的边缘角测量显示边缘角从 68°(纯 PA-6)上升至 90°(化合物的膜，不透水的分隔层)，表明有强疏水性。在醇-水-混合物的分离中，30°C 时与纯 PA-6-全蒸发分离膜相比分离因数即升高了 120。